

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075927  
(43)Date of publication of application : 15.03.2002

---

(51)Int.Cl. H01L 21/304  
B24B 37/00  
C09K 3/14

---

(21)Application number : 2000-253349 (71)Applicant : FUJIMI INC  
(22)Date of filing : 24.08.2000 (72)Inventor : SAKAI KENJI  
ASANO HIROSHI  
KITAMURA TADAHIRO  
INA KATSUYOSHI

---

## (54) COMPOSITION FOR POLISHING AND POLISHING METHOD USING IT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composition for polishing for preventing pits from being generated at a copper wiring section in a CMP-machining process in the manufacture of a semiconductor device, and a polishing method using the composition.

**SOLUTION:** The composition for polishing contains a polishing material, a compound for forming copper ions and chelate, a compound for operating a protection film formation operation to a copper film, hydrogen peroxide, and water, where the diameter of the primary particle of the polishing material is within a range of 50-120 nm. And a semiconductor device containing a compound film containing at least a copper film and tantalum is polished by using the compound for polishing, and the polishing method using the compound.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-75927

(P2002-75927A)

(43)公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 21/304  
B 24 B 37/00  
C 09 K 3/14

識別記号  
6 2 2  
B 2 4 B 37/00  
C 0 9 K 3/14

F I  
H 01 L 21/304  
B 24 B 37/00  
C 09 K 3/14

テ-マコ-ト(参考)  
6 2 2 D 3 C 0 5 8  
H  
5 5 0 D  
5 5 0 Z

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-253349(P2000-253349)

(22)出願日 平成12年8月24日 (2000.8.24)

(71)出願人 000236702

株式会社フジミインコーポレーテッド  
愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1  
番地の1

(72)発明者 酒井 謙児

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1  
番地の1 株式会社フジミインコーポレー  
テッド内

(74)代理人 100061273

弁理士 佐々木 宗治 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 研磨用組成物およびそれを用いた研磨方法

(57)【要約】

【課題】 半導体デバイスの製造におけるC M P加工プロセスにおいて、銅配線部でのピットの発生を防止することができる研磨用組成物およびそれを用いた研磨方法を提供する。

【解決手段】 研磨材と、銅イオンとキレートを形成する化合物と、銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物と、過酸化水素と、水とを含んでなり、研磨材の一次粒子径が50～120nmの範囲内である研磨用組成物であって、それを用いて少なくとも銅膜およびタンタル含有化合物膜を含む半導体デバイスを研磨する方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 研磨材と、(b) 銅イオンとキレートを形成する化合物と、(c) 銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物と、(d) 過酸化水素と、(e) 水とを含んでなり、前記(a)の研磨材の一次粒子径が50~120nmの範囲内であることを特徴とする研磨用組成物。

【請求項2】 前記(a)の研磨材が、二酸化ケイ素であることを特徴とする請求項1記載の研磨用組成物。

【請求項3】 前記(a)の研磨材が、フュームドシリカまたはコロイダルシリカであることを特徴とする請求項1記載の研磨用組成物。

【請求項4】 前記(a)の研磨材の含有量が、組成物に対して5~50g/リットルの範囲内であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか記載の研磨用組成物。

【請求項5】 前記(b)の銅イオンとキレートを形成する化合物が、グリシン、 $\alpha$ アラニン、セリン、キナルジン酸、ヒスチジンおよびそれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類で、含有量が組成物に対して0.04~0.2mol/リットルの範囲内であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか記載の研磨用組成物。

【請求項6】 前記(c)の銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物が、ベンゾトリアゾールおよびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類で、含有量が組成物に対して0.0002~0.002mol/リットルの範囲内であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか記載の研磨用組成物。

【請求項7】 前記(d)の過酸化水素の含有量が、組成物に対して0.03~1mol/リットルの範囲内であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか記載の研磨用組成物。

【請求項8】 請求項1乃至7のいずれかに記載の研磨用組成物を用いて、基材上に少なくとも銅からなる層とタンタル含有化合物からなる層とを有する半導体デバイスを研磨することを特徴とする研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体、フォトマスク、各種メモリーハードディスク用基盤の研磨に使用され、特に半導体産業などのデバイスウェーファー製造における表面平坦化加工に好適な研磨用組成物に関するものである。

【0002】 さらに詳しくは、デバイスウェーファーの製造工程における化学的・機械的研磨技術が適用されている半導体デバイスの研磨工程において、高効率で優れた研磨表面の形成に適用可能な研磨用組成物に関するものであり、また、この研磨用組成物を用いた研磨方法に関するものである。

## 【0003】

【従来の技術】 近年のコンピューターを始めとするいわゆるハイテク製品の進歩は目覚ましく、これに使用される部品、例えばULSIなどのデバイスは、年々高集積化・高速化の一途を辿っている。これに伴い、半導体デバイスのデザインルールは年々微細化が進み、デバイス製造プロセスでの焦点深度は浅くなり、パターン形成面に要求される平坦性は厳しくなってきている。

【0004】 また、配線の微細化による配線抵抗の増大に対処するため、配線材料としてタンクスチタンおよびアルミニウムに代わり、銅の使用が検討されている。銅は、その性質上エッチングされ易く、そのため以下のようないくつかのプロセスが必要とされる。すなわち、絶縁膜上に配線溝および孔を形成した後、スパッタリング法またはメッキ法により配線用の銅を成膜し(いわゆるダマシング法)、ついで絶縁膜上に堆積した不要な銅膜を化学的・機械的研磨(Chemical Mechanical Polishing、以下「CMP」という)により除去する。

【0005】 しかしながら、前述のプロセスでは、銅原子が絶縁膜中へ拡散しデバイス特性を劣化させることがある。そこで、銅原子の拡散を防止する目的で、配線溝または孔を形成した絶縁膜上にバリア層を設けることが検討されている。このようなバリア層の材料としては、金属タンタルまたはタンタル化合物(以下、これらを総称して「タンタル含有化合物」という)がデバイスの信頼性の観点より最も優れており、今後最も採用される可能性が高い。

【0006】 従って、このような銅膜およびタンタル含有化合物を含む半導体デバイスのCMP加工プロセスは、まず最表層にある銅膜、ついでバリア層であるタンタル含有化合物をそれぞれ研磨し、さらに二酸化ケイ素または酸フッ化ケイ素などの絶縁膜に達した時点で研磨を終了することとなる。理想的なプロセスとしては、1種類の研磨用組成物のみを使用し、1回の研磨工程で、銅膜およびタンタル含有化合物膜を研磨により均一に除去し、さらに絶縁膜に達した時点で確実に研磨を終了させるものである。しかしながら、銅とタンタル含有化合物では、その硬さ、化学的安定性および他の性質の違いにより、加工され易さが異なるため、前述の理想的な加工プロセスを採用することは困難であり、以下のようないくつかの段階に分けて研磨工程が検討されている。

【0007】 まず、1段階目の研磨工程(1研)で、銅膜を高効率で研磨することができる研磨用組成物を使用し、タンタル含有化合物膜等をストッパーとして、そのタンタル含有化合物膜に達するまで銅膜を研磨する。この際、銅膜表面にリセス、エロージョンおよびディッシング等の各種表面欠陥を発生させない目的で、タンタル化合物に達する直前、すなわち銅膜をわずかに残して1

研を終了させる手法が採られることもある。次に、2段階目の研磨工程（2研）として、主にタンタル含有化合物膜を高効率で研磨することができる研磨用組成物を使用し、絶縁膜をストッパーとして、その絶縁膜に達するまで銅膜を研磨する。

【0008】1研で使用される研磨用組成物に要求される性能としては、銅膜表面に2研で除去できないような上記各種表面欠陥（リセス等）を発生させることなく、銅膜を大きな研磨速度で研磨できることである。

【0009】このような銅膜を研磨する研磨用組成物の一例として、例えば特開平7-233485号公報（従来例1）に、アミノ酢酸（以下、グリシンと記す）およびアミド硫酸から選ばれる少なくとも1種類の有機酸と酸化剤と水とを含有する銅系金属膜の研磨液およびこの研磨液を使用した半導体装置の製造方法が開示されている。この研磨液を使用し銅膜を研磨すると、比較的大きな研磨速度が得られる。これは銅膜表面の銅原子が酸化剤の作用により銅イオンとなり、この銅イオンをキレート性化合物が取り込むことにより、高い研磨速度が得られるものと推察される。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、発明者の実験によれば、上記従来例1の研磨液のように、単に研磨材、グリシンおよび過酸化水素を含有させた研磨剤を用いてバターンが形成された銅膜を研磨した場合、銅配線部にピット（窪み）が多数発生することが確認された。この現象は、特に0.3μm以下の微細配線部において多々発生する。これは、微細配線部において銅膜の成膜中に欠陥または異種元素が存在し、研磨中に化学的または機械的作用でその弱い成膜部を攻撃し、結果としてピットが発生するものと考えられる。したがって、半導体デバイスにおける成膜条件の最適化によって更に成膜均一性の向上が求められるが、一方では、研磨時にピットの発現しない研磨用組成物の開発が強く求められている。

【0011】本発明は、上記のような課題を解決するためになされたもので、少なくとも銅膜およびタンタル含有化合物膜を含む半導体デバイスの製造におけるCMP加工プロセスにおいて、銅配線部でのピットの発生を防止することのできる研磨用組成物およびそれを用いた研磨方法を提供することを目的としたものである。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明に係る研磨用組成物は、（a）研磨材と、（b）銅イオンとキレートを形成する化合物と、（c）銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物と、（d）過酸化水素と、（e）水とを含んでなり、（a）の研磨材の一次粒子径が50～120nmの範囲内であることを特徴とするものである。

【0013】本発明に係る研磨用組成物は、（a）の研磨材が、二酸化ケイ素であることを特徴とするものであ

る。

【0014】本発明に係る研磨用組成物は、（a）の研磨材が、フュームドシリカまたはコロイダルシリカであることを特徴とするものである。

【0015】本発明に係る研磨用組成物は、（a）の研磨材の含有量が、組成物に対して5～50g/リットルの範囲内であることを特徴とするものである。

【0016】本発明に係る研磨用組成物は、（b）の銅イオンとキレートを形成する化合物が、グリシン、αアラニン、セリン、キナルジン酸、ヒスチジンおよびそれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類で、含有量が組成物に対して0.04～0.2mol/リットルの範囲内であることを特徴とするものである。

【0017】本発明に係る研磨用組成物は、（c）の銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物が、ベンゾトリアゾールおよびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類で、含有量が組成物に対して0.0002～0.002mol/リットルの範囲内であることを特徴とするものである。

【0018】本発明に係る研磨用組成物は、（d）の過酸化水素の含有量が、組成物に対して0.03～1mol/リットルの範囲内であることを特徴とするものである。

【0019】本発明に係る研磨方法は、前記研磨用組成物を用いて、基材上に少なくとも銅からなる層とタンタル含有化合物からなる層とを有する半導体デバイスを研磨することを特徴とする方法である。

【0020】以下、本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の説明は本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明を限定するものではない。

【0021】<研磨材>本発明に係る研磨用組成物の成分の1つである研磨材は、CMP加工における機械的研磨の一翼を担うものであり、被研磨面に形成された脆性表面を機械的に削り取る作用を有するものである。そして、研磨材としては、一般的に二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素および窒化ケイ素等が使用されることが知られており、これらの研磨材のうちのいずれかあるいは2種以上を使用することができるが、本発明においては、二酸化ケイ素を用いる。また、フュームドシリカおよびコロイダルシリカ、またはいずれかでもよく、コロイダルシリカが最も好ましい。

【0022】また、研磨材においては、その一次粒子径が50～120nm、好ましくは70～100nmの範囲内である。本発明において最も重要な点は、研磨材の一次粒子径が上記範囲内であれば、銅配線部上のピット抑制に効果があるという点にある。50～120nmの一次粒子径は、コロイド状態と非コロイド状態の中間を意味する粒子径である。本発明者らの推測によれば、完全にコロイド状態である場合、つまり研磨材の一次粒子

径が50 nmに満たない場合、研磨材表面は非常に活性な状態となり、その活性面が、銅配線部上のピットを誘発するものと考えられる。一次粒子径が増大するに従い、そのコロイド的性状は弱められ、粒子面の活性は小さくなる。その結果、ピットが発現し難くなる。一方、一次粒子径があまりに大きすぎる場合、つまり研磨材の一次粒子径が120 nmを超えた場合、研磨材の分散性能が悪化し、その結果、スクラッチを誘発したり、スラリーを供給する際の取扱いが困難になる。

【0023】本発明に係る研磨材の一次粒子径は、いわゆる、窒素吸着法(BET法)にて測定された比表面積の値から算出される一次粒子径を指す。なお、BET法にて測定された比表面積の値から一次粒子径を求める場合は、次の計算式(A)によって算出される。

【0024】 $D = 6 / \rho \cdot S \quad \dots \dots \quad (A)$

ただし、Dは一次粒子径 [nm]、 $\rho$ は研磨材の真密度 [g/cm<sup>3</sup>]、SはBET法により測定される比表面積 [m<sup>2</sup>/g] である。

【0025】また、研磨用組成物中の研磨材の含有量は、組成物に対して5~50 g/リットル、好ましくは10~30 g/リットル、さらに好ましくは15~25 g/リットルである。研磨材の含有量が少なすぎると、機械的研磨力が低下し、その結果、銅膜に対する研磨速度の低下を招く。逆に、研磨材の含有量が多すぎると、機械的研磨力が大きくなり、タンタル含有化合物膜に対する研磨速度が大きくなりすぎて、制御が困難になる。

【0026】<銅イオンとキレートを形成する化合物>本発明に係る研磨用組成物の成分の1つである銅イオンとキレートを形成する化合物は、少なくとも1つのカルボキシル基と窒素原子を含み、それらが $\alpha$ 位に位置することを特徴とするもので、この $\alpha$ 位に位置したカルボキシル基と窒素原子が銅およびキレートを形成し、銅膜に対する研磨を促進する。そして、本発明では、グリシン、 $\alpha$ アラニン、セリン、キナルジン酸、ヒスチジンおよびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類である。

【0027】また、研磨用組成物中の銅イオンとキレートを形成する化合物の含有量は、組成物に対して0.04~0.2 mol/リットル、好ましくは0.06~0.12 mol/リットルである。含有量が0.04 mol/リットルに満たないと、銅膜に対する研磨速度が小さくなる傾向があつて好ましくない。また、0.2 mol/リットルを超えると、銅膜に対する研磨速度が大きくなりすぎて研磨制御が難しくなり好ましくない。

【0028】<銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物>本発明に係る研磨用組成物の成分の1つである銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物は、研磨中および研磨後、またはいずれかで銅膜を保護し、結果として、銅配線部のリセスまたはディッシング等を抑制し、かつ、銅の腐食を抑制する防食剤としての役割を備えてい

る。そして、銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物としては、ベンゾトリアゾールおよびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類であり、その誘導体としては、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、イミダゾールおよびトリルトリアゾール等が挙げられる。

【0029】また、研磨用組成物中の銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物の含有量は、組成物に対して0.0002~0.002 mol/リットル、好ましくは0.0003~0.001 mol/リットルである。含有量が0.0002 mol/リットルに満たないと、研磨後の銅膜表面が腐食し易くなり好ましくない。また、0.002 mol/リットルを超えると、銅に対する保護膜形成作用が強くなり、研磨の不均一性を誘発したり過度に銅膜に対する研磨速度を低下させるおそれがあつて好ましくない。

【0030】<過酸化水素>本発明に係る研磨用組成物の成分の1つである過酸化水素は、酸化剤として作用するものである。そして、過酸化水素は、銅膜を酸化するには十分な酸化力を有し、また不純物として金属イオンを含まないものが容易に入手できるという特徴があつて、本発明に係る研磨用組成物には特に適したものである。

【0031】研磨用組成物中の過酸化水素の含有量は、組成物に対して0.03~1 mol/リットル、好ましくは0.1~0.5 mol/リットルである。過酸化水素の含有量が過度に少なくとも、また逆に過度に多くても、銅膜に対する研磨速度が小さくなる。

【0032】<水>本発明に係る研磨用組成物の成分の1つである水は、上記の各成分が正確にその役割を果たせるように、不純物を極力減らしたものを使用することが好ましい。すなわち、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去し、フィルターを通して懸濁物を除去したものまたは蒸留水を使用することが好ましい。

【0033】<研磨用組成物>本発明に係る研磨用組成物は、上記各成分、すなわち一次粒子径が50~120 nmの範囲内である研磨材と、銅イオンとキレートを形成する化合物と、銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物と、過酸化水素とを水に混合し、溶解または分散させることにより調製する。この混合、溶解または分散の方法は任意であり、例えば翼式攪拌機による攪拌または超音波分散を用いてもよい。これらの方法により、可溶性成分は溶解し、不溶性成分は分散して、組成物は均一な分散液となる。

【0034】また、上記研磨用組成物の調製に際しては、製品の品質保持や安全化を図る目的、被研磨物の種類、研磨加工条件およびその他の研磨加工上の必要に応じて、pHを調整するためのpH調整剤、各種界面活性剤およびその他を適宜混合してもよい。

【0035】pH調整剤は、研磨用組成物の安定性の向上、使用安全性の向上または各種法規制への適合のため

に用いられる。そして、本発明に係る研磨用組成物のpHを下げるために用いられるpH調整剤としては、塩酸、硝酸、硫酸、クロロ酢酸、酒石酸、コハク酸、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、各種の脂肪酸、各種のポリカルボン酸およびその他が挙げられる。一方、pHを上げる目的のために用いられるものとしては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア、エチレンジアミン、ビペラジン、ポリエチレンイミンおよびその他が挙げられる。また、本発明に係る研磨用組成物のpHに関しては特に制限されないが、一般にpH3～10に調整される。

【0036】界面活性剤は、研磨材の分散性を高めるため、研磨用組成物の表面張力または粘度を調整するために用いられる。本発明に係る研磨用組成物に用いられる界面活性剤としては、分散剤、潤滑剤、増粘剤、消泡剤、起泡剤、撥水剤およびその他が挙げられる。分散剤として用いられる界面活性剤は、スルホン酸系、リン酸系、カルボン酸系または非イオン系のものが挙げられる。

【0037】本発明に係る研磨用組成物は、調製にあたって各添加物の混合順序や混合方法等は特に限定されるものではない。

【0038】また、本発明に係る研磨用組成物は、比較的高濃度の原液として調製して貯蔵または輸送などをし、実際の研磨加工時に希釈して使用することもできる。前述の濃度範囲は、実際の研磨加工時のものとして記述したものであり、使用時に希釈する使用方法をとる場合、貯蔵または輸送などの状態においてはより高濃度の溶液となることは言うまでもない。また、取り扱い性の観点から、そのような濃縮された形態で製造されることが好ましい。

【0039】さらに、過酸化水素は、金属イオン、アンモニウムイオンまたはアミン等と共存させると分解する性質があるため、研磨加工に使用する直前に研磨用組成物に添加、混合して使用することが好ましい。この過酸化水素の分解は、カルボン酸またはアルコール類を混合することにより抑制することもできる。つまり、前述のpH調整剤によって、このような効果が得られることがある。しかしながら、その分解は保存環境などによっても影響を受けるため、輸送時の温度変化、応力の発生等により一部の過酸化水素が分解する可能性がある。従って、過酸化水素の混合は、研磨直前に実施することが好ましい。

【0040】<研磨方法>本発明に係る研磨方法は、上記各成分、すなわち一次粒子径が50～120nmの範囲内である研磨材と、銅イオンとキレートを形成する化

10

20

30

40

合物と、銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物と、過酸化水素と、水とを含有してなる研磨用組成物を用いて、基材上に少なくとも銅からなる層とタンタル含有化合物からなる層とを有する半導体デバイスを研磨することを含んでなる。

【0041】そして、この研磨方法は、銅膜に対する研磨速度が大きく、タンタル含有化合物に対する研磨速度が小さく、高い選択比（タンタル含有化合物膜の研磨速度に対する銅膜の研磨速度の比を「選択比」という）を有し、かつ平滑性が優れた被研磨面を得ることができ。また、研磨材の一次粒子径を厳密に規定することにより、基材上の銅配線部上にピットを発生させることなく、正常な被研磨面を得ることができる。

【0042】このような研磨機構を次のように推測する。まず、過酸化水素の作用により銅膜表面が酸化される。ついで、銅イオンとキレートを形成する化合物は、研磨材との複合作用により、研磨用組成物中に銅キレートとして溶解する。また、基材上の銅配線部上に対するピットの抑制は、研磨材の粒子径を非コロイド状態の比較的大きな粒子径に規定することにより、研磨材の表面活性を下げ、銅膜表面への過度の化学的な反応を抑制する。これらの作用により、銅配線部上にピットを発生させることなく、銅膜に対する高い研磨速度を実現することができるものと考えられる。

【0043】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、実施例を用いて具体的に説明する。なお、本発明はその要旨を越えない限り、以下に説明する実施の形態に限定されるものではない。

【0044】

【実施例】実施例1～9および比較例1～6

<研磨用組成物の内容および調製>研磨材として表1に示す各種一次粒子径のコロイダルシリカと、銅イオンおよびキレートを形成する化合物（添加物（b））としてグリシン、ヒスチジンまたは $\alpha$ アラニンと、銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物（添加物（c））としてベンゾトリアゾール（以下「BTA」と記す）と、過酸化水素とを、表1に示す割合で配合されるように水に混合し、実施例1～9および比較例1～6の研磨用組成物を調製した。なお、実施例1～9は研磨材の一次粒子径が50～120nmの範囲内のものであり、比較例1～6は研磨材の一次粒子径が上記範囲外のものとした。また、過酸化水素は市販の31%水溶液を用い、研磨直前に混合した。

【0045】

【表1】

|      | 研磨材         |                 | 添加剤(b) |                   | 添加剤(c) |                   | 過酸化水素<br>[mol/リットル] | 加工面評価 | 備考      |
|------|-------------|-----------------|--------|-------------------|--------|-------------------|---------------------|-------|---------|
|      | 粒子径<br>[nm] | 添加量<br>[g/リットル] | 種類     | 添加量<br>[mol/リットル] | 種類     | 添加量<br>[mol/リットル] |                     |       |         |
| 実施例1 | 50          | 20              | グリシン   | 0.09              | BTA    | 0.0005            | 0.3                 | ○     |         |
| 実施例2 | 70          | 20              | グリシン   | 0.09              | BTA    | 0.0005            | 0.3                 | ◎     |         |
| 実施例3 | 90          | 20              | グリシン   | 0.09              | BTA    | 0.0005            | 0.3                 | ◎     |         |
| 実施例4 | 100         | 20              | グリシン   | 0.09              | BTA    | 0.0005            | 0.3                 | ◎     |         |
| 実施例5 | 120         | 20              | グリシン   | 0.09              | BTA    | 0.0005            | 0.3                 | ○     |         |
| 実施例6 | 70          | 20              | ヒスチジン  | 0.12              | BTA    | 0.0005            | 0.3                 | ◎     |         |
| 実施例7 | 90          | 20              | ヒスチジン  | 0.12              | BTA    | 0.0005            | 0.3                 | ◎     |         |
| 実施例8 | 70          | 20              | αアラニン  | 0.15              | BTA    | 0.0005            | 0.3                 | ◎     |         |
| 実施例9 | 90          | 20              | αアラニン  | 0.15              | BTA    | 0.0005            | 0.3                 | ◎     |         |
| 比較例1 | 30          | 20              | グリシン   | 0.09              | BTA    | 0.0005            | 0.3                 | ×     | ピット発生   |
| 比較例2 | 150         | 20              | グリシン   | 0.09              | BTA    | 0.0005            | 0.3                 | ×     | スクラッチ発生 |
| 比較例3 | 30          | 20              | ヒスチジン  | 0.12              | BTA    | 0.0005            | 0.3                 | ×     | ピット発生   |
| 比較例4 | 150         | 20              | ヒスチジン  | 0.12              | BTA    | 0.0005            | 0.3                 | ×     | スクラッチ発生 |
| 比較例5 | 30          | 20              | αアラニン  | 0.15              | BTA    | 0.0005            | 0.3                 | ×     | ピット発生   |
| 比較例6 | 150         | 20              | αアラニン  | 0.15              | BTA    | 0.0005            | 0.3                 | ×     | スクラッチ発生 |

添加剤(b):銅イオンとキレートを形成する化合物

添加物(c):銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物

BTA:ベンゾトリアゾール

【0046】&lt;研磨試験&gt;実施例1～9および比較例1～6の各研磨用組成物を用いて、被研磨物の成膜面に対し下記の条件で研磨を行った。

|           |   |
|-----------|---|
| 被研磨物      | 最小線幅0.2 μmの銅配線を電解メッキ法で成膜したバターンウェーファー          |
| 研磨機       | 片面CMP用研磨機(スピードファム・アイベック社製AVANT 1472)          |
| 研磨パッド     | ポリウレタン製の積層研磨パッド(ロデール社(米国)製 IC-1000/Sub a 400) |
| 研磨加工圧力    | 4 psi   |
| 定盤回転数     | 50 rpm  |
| 研磨用組成物供給量 | 250 cc/分                                      |
| キャリア回転数   | 50 rpm  |

【0047】研磨加工の終点は、キャリアのトルク電流からエンドポイントを検出し、その後、時間にして10%のオーバーポリッシュを施し、研磨を終了した。研磨加工後、ウェーファーを順次洗浄して乾燥し、光学顕微鏡にて0.2 μmの銅配線部を観察し、下記の評価基準に基づいて研磨後の加工面状態の評価を行った。得られた結果は表1に示す。

○:ピットの発生がほとんどなく良好。

◎:小さく浅いピットが少数観察されるが許容範囲内。

×

 :ピットまたは研磨傷(スクラッチ)が観察。

【0048】表1から明らかなように、研磨材の一次粒子径が50～120 nmの範囲外、つまり50 nmより小さい比較例1, 3, 5は、研磨材表面が非常に活性な状態であるため加工面にピットが発生し、120 nmより大きい比較例2, 4, 6は、研磨材の分散性が悪いため加工面にスクラッチが発生し、いずれも高効率の研磨が得られないことがわかる。これに対して、研磨材の一次粒子径が50～120 nmの範囲内の実施例1～9、特に好ましい範囲(70～100 nm)内である実施例1, 5を除く他の実施例は、いずれもピットおよびスクラッチのない正常な加工面が得られ、高効率の研磨

が得られることがわかる。

【0049】実施例10～27および比較例7～14 <研磨用組成物の内容および調製>研磨材として一次粒子径が90 nmのコロイダルシリカと、銅イオンとキレートを形成する化合物としてグリシンと、銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物としてBTAと、過酸化水素とを、表2に示す割合で配合されるように水に混合し、実施例10～27および比較例7～14の研磨用組成物を調製した。なお、比較例7, 8は研磨材の含有量が組成物に対して5～50 g/リットルの範囲外、比較例9, 10はグリシン(銅イオンとキレートを形成する化合物)の含有量が組成物に対して0.04～0.2 mol/リットルの範囲外、比較例11, 12はベンゾトリアゾール(銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物)の含有量が組成物に対して0.0002～0.002 mol/リットルの範囲外、比較例13, 14は過酸化水素の含有量が組成物に対して0.03～1 mol/リットルの範囲外である。また、過酸化水素は市販の31%水溶液を用い、研磨直前に混合した。

【0050】

【表2】

|       | 研磨材<br>[g/リットル] | グリシン<br>[mol/リットル] | ベンゾトリアゾール<br>[mol/リットル] | 過酸化水素<br>[mol/リットル] | 銅<br>研磨速度<br>[Å/min] | タンタル<br>研磨速度<br>[Å/min] |
|-------|-----------------|--------------------|-------------------------|---------------------|----------------------|-------------------------|
| 実施例10 | 6               | 0.09               | 0.0005                  | 0.3                 | 2405                 | 7                       |
| 実施例11 | 10              | 0.09               | 0.0005                  | 0.3                 | 3774                 | 8                       |
| 実施例12 | 15              | 0.09               | 0.0005                  | 0.3                 | 4194                 | 8                       |
| 実施例13 | 25              | 0.09               | 0.0005                  | 0.3                 | 5082                 | 10                      |
| 実施例14 | 30              | 0.09               | 0.0005                  | 0.3                 | 5546                 | 10                      |
| 実施例15 | 50              | 0.09               | 0.0005                  | 0.3                 | 6485                 | 50                      |
| 実施例16 | 20              | 0.04               | 0.0005                  | 0.3                 | 4331                 | 11                      |
| 実施例17 | 20              | 0.06               | 0.0005                  | 0.3                 | 5457                 | 11                      |
| 実施例18 | 20              | 0.12               | 0.0005                  | 0.3                 | 7432                 | 10                      |
| 実施例19 | 20              | 0.2                | 0.0005                  | 0.3                 | 9012                 | 10                      |
| 実施例20 | 20              | 0.09               | 0.0002                  | 0.3                 | 6457                 | 10                      |
| 実施例21 | 20              | 0.09               | 0.0003                  | 0.3                 | 6909                 | 11                      |
| 実施例22 | 20              | 0.09               | 0.001                   | 0.3                 | 2445                 | 10                      |
| 実施例23 | 20              | 0.09               | 0.002                   | 0.3                 | 2188                 | 11                      |
| 実施例24 | 20              | 0.09               | 0.0005                  | 0.03                | 5495                 | 11                      |
| 実施例25 | 20              | 0.09               | 0.0005                  | 0.1                 | 8141                 | 11                      |
| 実施例26 | 20              | 0.09               | 0.0005                  | 0.3                 | 5407                 | 11                      |
| 実施例27 | 20              | 0.09               | 0.0005                  | 0.5                 | 6069                 | 10                      |
| 比較例7  | 3               | 0.09               | 0.0005                  | 1.0                 | 2150                 | 6                       |
| 比較例8  | 70              | 0.09               | 0.0005                  | 0.3                 | 7559                 | 81                      |
| 比較例9  | 20              | 0.02               | 0.0005                  | 0.3                 | 2416                 | 10                      |
| 比較例10 | 20              | 0.3                | 0.0005                  | 0.3                 | 12067                | 9                       |
| 比較例11 | 20              | 0.09               | 0.0001                  | 0.3                 | 6964                 | 10                      |
| 比較例12 | 20              | 0.09               | 0.003                   | 0.3                 | 1402                 | 10                      |
| 比較例13 | 20              | 0.09               | 0.0006                  | 0.02                | 2803                 | 10                      |
| 比較例14 | 20              | 0.09               | 0.0005                  | 2.0                 | 3911                 | 10                      |

【0051】<研磨試験>実施例10～35の各研磨用 20\*で研磨を行った。

組成物を用いて、被研磨物の成膜面に対して下記の条件\*

|           |   |
|-----------|---|
| 被研磨物      | スパッタリング法で銅膜を成膜したシリコンウェーファー、および、スパッタリング法でタンタル膜を成膜したシリコンウェーファー、 |
| 研磨機       | 片面CMP用研磨機（スピードファム・アイベック社製 AVANT 1472）                         |
| 研磨パッド     | ポリウレタン製の積層研磨パッド（ロデール社（米国）製 IC-1000/Sub a 400）                 |
| 研磨加工圧力    | 4 p s i   |
| 定盤回転数     | 5 0 r p m   |
| 研磨用組成物供給量 | 2 5 0 c c /分  |
| キャリア回転数   | 5 0 r p m   |
| 研磨時間      | 銅膜付ウェーファーを充填して1分間<br>タンタル膜付ウェーファーに代えて1分間                      |

【0052】研磨加工後、ウェーファーを順次洗浄して乾燥し、シート抵抗検知法により膜厚を測定して研磨前後の膜厚差から研磨速度を求めた。得られた結果は表2に示す。

【0053】表2から明らかなように、比較例7のように研磨材の含有量が上述の範囲より少ないと、銅膜に対する研磨速度が小さくなり、短時間で研磨処理を行うことができず、生産量の増加が図れないことがわかる。また、比較例8のように研磨材の含有量が上述の範囲より多いと、銅膜だけでなくタンタル含有化合物膜に対する研磨速度も大きくなってしまい、タンタル含有化合物膜の研磨制御が困難になることがわかる。つぎに、比較例9のようにグリシンの含有量が上述の範囲より少ないと、比較例7と同様に銅膜に対する研磨速度が小さくなり、比較例10のように上述の範囲より多いと、銅膜に対する研磨速度が大きくなりすぎてしまい、研磨制御が

困難になることがわかる。ついで、比較例11のようにベンゾトリアゾールの含有量が上述の範囲より少ないと、銅膜に対する研磨速度は大きくなる。しかしながら、表2にはないが、研磨後の加工面が腐食され平滑性が劣る、つまり必要以上に化学的研磨されてしまつて品質の向上が図れない。また、比較例12のように上述の範囲より多いと、銅膜に対するエッチング作用を抑制しきてしまつて研磨速度を低下させてしまうことがわかる。そして、比較例13、14のように過酸化水素の含有量が上述の範囲より少なくて多くても、銅膜に対する研磨速度は小さくなり、短時間で研磨処理を行うことができず、生産量の増加が図れないことがわかる。これに対して、研磨材、グリシン、ベンゾトリアゾールおよび過酸化水素が上述の範囲内である実施例10～27は、いずれも銅膜に対する研磨速度が大きく、タンタル含有化合物膜に対する研磨速度が小さいことがわかる。

つまり、実施例10～27は、選択比が高く、研磨後の加工面の平滑性に優れた研磨が得られる研磨用組成物であることがわかる。

【0054】また、実施例10～27の各研磨用組成物を用いて、最小線幅0.2μmの銅配線を電解メッキ法で成膜したパターンウェーファーを研磨したところ、銅膜表面において、ピットまたはスクラッチはいずれも観察されなかった。これにより、実施例10～27の各研磨用組成物は、銅配線部でのピットの発生を防止でき、高効率の研磨が得られることがわかる。

【0055】

【発明の効果】以上のように本発明に係る研磨用組成物は、(a)研磨材と、(b)銅イオンおよびキレートを形成する化合物と、(c)銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物と、(d)過酸化水素と、(e)水とを含んでなり、(a)の研磨材の一次粒子径が50～120nmの範囲内であるものである。

【0056】これにより、少なくとも銅膜およびタンタル含有化合物膜を含む半導体デバイスのCMP加工プロセスにおいて、銅配線部でのピットを発生を防止することができる研磨用組成物が得られる。

【0057】本発明に係る研磨用組成物は、(a)の研磨材の含有量が、組成物に対して5～50g/リットルの範囲内であるので、タンタル含有化合物膜に対する機械的研磨を抑えつつ銅膜に対する機械的研磨を短時間で行うことができる研磨用組成物が得られる。

【0058】本発明に係る研磨用組成物は、(b)の銅イオンとキレートを形成する化合物が、グリシン、αアラニン、セリン、キナルシン酸、ヒスチジンおよびそれ\*

\*らの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類で、含有量が組成物に対して0.04～0.2mol/リットルの範囲内であるので、銅膜に対して適度な研磨を行うことができる研磨用組成物が得られる。

【0059】本発明に係る研磨用組成物は、(c)の銅膜に対し保護膜形成作用を及ぼす化合物が、ベンゾトリアゾールおよびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類で、含有量が組成物に対して0.0002～0.002mol/リットルの範囲内であるので、銅膜に対する研磨を促進しつつ保護膜形成作用を同時に働かせて最適な研磨作用を及ぼす研磨用組成物を得ることができる。

【0060】本発明に係る研磨用組成物は、(d)の過酸化水素の含有量が、組成物に対して0.03～1mol/リットルの範囲内であるので、銅膜に対して最適な化学的研磨を及ぼすことができ、短時間で研磨を行うことができる研磨用組成物が得られる。

【0061】本発明に係る研磨方法は、前記研磨用組成物を用いて、基材上に少なくとも銅からなる層とタンタル含有化合物からなる層とを有する半導体デバイスを研磨する方法であるので、そのCMP加工プロセスにおいて、銅膜に対する研磨速度が大きく、タンタル含有化合物膜に対する研磨速度が小さく、高い選択比を有し、平滑性が優れた被研磨面を得ることができるとともに、研磨材の一次粒子径を厳密に規定することにより、基材上の銅配線部上にピットを発生させることなく、正常な被研磨面を得ることができる半導体デバイスを製造することができる。

#### フロントページの続き

(72)発明者 浅野 宏

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1  
番地の1 株式会社フジミインコーポレーテッド内

(72)発明者 北村 忠浩

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1  
番地の1 株式会社フジミインコーポレーテッド内

(72)発明者 伊奈 克芳

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1  
番地の1 株式会社フジミインコーポレーテッド内

F ターム(参考) 3C058 CB02 CB10 DA02 DA12 DA17